

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 18 marzo 1906.

F. D' OVIDIO, Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Fisica. — *Sulla radioattività della sorgente di Fiuggi presso Anticoli.* Nota preliminare del Corrispondente R. NASINI e di M. G. LEVI ⁽¹⁾.

Occupati da vario tempo nello studio della radioattività di prodotti italiani abbiamo rivolta ultimamente la nostra attenzione sulla celebre sorgente di Fiuggi presso Anticoli e sull'acqua che da essa scaturisce. Fin dall'agosto dell'anno scorso abbiamo esaminato con un elettroscopio a campana, assai adatto per ricerche sui gas, la radioattività del gas che si può estrarre dall'acqua di Fiuggi facendovi gorgogliare a traverso una corrente d'aria. Il gas si dimostrò assai ricco di emanazione, giacchè ci risultò di un'attività circa la metà di quella del gas della sorgente di Gastein (Grabenbäckerquelle) che noi stessi abbiamo avuto l'opportunità di esaminare e che, come risulta anche dagli studi del Curie, è il gas più radioattivo che si conosca. Il chmo prof. C. Engler del Politecnico di Karlsruhe, nella escursione che fece in Italia nel settembre p. p. per esaminare la radioattività delle nostre acque coll'apparecchio semplice ed esatto da lui ideato, rivolse il suo studio, in seguito alle nostre indicazioni, anche sull'acqua di Fiuggi e, da quanto egli gentilmente ci comunicò per lettera, risulta pure dalle sue esperienze che quest'acqua è molto radioattiva. Crediamo che non vi sia dubbio, come ci siamo persuasi con ulteriori indagini, che essa è la più attiva tra le acque italiane di radioattività nota.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

Abbiamo continuato e continuiamo tuttora le nostre ricerche non solo sull'acqua di Fiuggi, ma su tutti i materiali che si trovano in prossimità della sorgente, ricerche che promettono di condurre a risultati interessanti sia dal punto di vista della radioattività dei materiali stessi e dell'acqua, sia dal punto di vista della loro composizione chimica. Speriamo di potere fra breve render conto di questi risultati.

Meccanica. — *Sugli integrali delle equazioni dell'elettrodinamica.* Nota del prof. R. MARCOLONGO, presentata dal Socio V. CERRUTI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *Influenza degli orli sulla capacità elettrostatica di un condensatore* ⁽¹⁾. Nota del dott. R. MAGINI, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI ⁽²⁾.

1. La diseguglianza di distribuzione prodotta dallo spazio d'aria esistente fra un condensatore munito di anello di guardia e l'anello stesso potrebbe condurre a conclusioni inesatte o almeno non del tutto rigorose quando, come capiterà spesso, dovrà farsi il confronto fra le capacità del condensatore con e senza anello di guardia e quelle ricavate in ambo i casi dalle sue dimensioni.

Sarà quindi conveniente, prima di adoprare la nota formula $\frac{S}{4\pi d}$, di formarsi un'idea della grandezza dell'influenza del taglio.

2. Maxwell, studiando il caso dell'anello nel § 201 di *Electricity and Magnetism*, dà per la capacità di un condensatore circolare, la seguente espressione:

$$(1) \quad C = \frac{R^2 + R'^2}{8d} - \frac{R^2 - R'^2}{8d} \frac{\alpha'}{d + \alpha'},$$

dove d è la distanza dei piatti; R , il raggio del disco (collettore); R' , il raggio interno dell'anello di guardia, per modo che la larghezza del taglio è $R' - R$; e α' , una quantità tale che

$$\alpha' < \frac{R' - R}{\pi} \log_e 2, \text{ ossia } \alpha' < 0,22 (R' - R) \text{ } ^{(3)}.$$

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica della R. Università di Pisa.

⁽²⁾ V. pag. 270.

⁽³⁾ Questa quantità α' fu introdotta nel calcolo della capacità studiando il sistema formato da due superficie equipotenziiali ondulate create da una serie di semipiani paral-

Chiamando allora $2c$ la larghezza del taglio, si ha subito dalla (1):

$$\frac{R^2 + (R + 2c)^2}{8d} - \frac{R^2 - (R + 2c)^2}{8d} \frac{\alpha'}{d + \alpha'},$$

dalla quale, sviluppando e riducendo si ottiene:

$$\frac{R^2}{4d} + \frac{cR}{2d} \left(1 + \frac{\alpha'}{d + \alpha'}\right) + \frac{c^2}{2d} \left(1 + \frac{\alpha'}{d + \alpha'}\right),$$

che può scriversi:

$$\frac{R^2}{4d} + \frac{c(R + c)}{2d} \left(1 + \frac{\alpha'}{d + \alpha'}\right).$$

Allora, chiamando C_a la correzione della capacità espressa dal primo termine nella supposizione che sia nulla l'influenza dell'orlo, e chiamando, come solito, λ la larghezza della striscia addizionale, avremo subito:

$$C_a = \frac{c(R + c)}{2d} \left(1 + \frac{\alpha'}{d + \alpha'}\right),$$

$$\lambda = \frac{2dC_a}{R} = \frac{c(R + c)}{R} \left(1 + \frac{\alpha'}{d + \alpha'}\right).$$

Ora, in esperienze rigorose la larghezza $2c$ del solco deve essere sempre piccolissima, più piccola che sia possibile; per modo che c riesca estremamente piccolo rispetto ad R . Quindi, poichè

$$\lambda = \left(c + \frac{c^2}{R}\right) \left(1 + \frac{\alpha'}{d + \alpha'}\right),$$

e $\frac{c^2}{R}$ è quasi infinitesimo e $\left(1 + \frac{\alpha'}{d + \alpha'}\right)$ è di poco superiore ad uno, si potrà anche scrivere senza sensibile errore

$$(2) \quad \lambda = c \left(1 + \frac{\alpha'}{d + \alpha'}\right) = c + \frac{c\alpha'}{d + \alpha'}.$$

leli posti a distanza B . Una delle due superficie è scelta in modo da essere pressochè piana, ed allora, se A è la distanza da essa alla sommità della superficie ondulata e D l'altezza di questa ondulazione contata dal suo punto più alto al suo punto più basso, Maxwell dimostra che la capacità del suddetto sistema equivale a quella di due superficie piane poste alla distanza $A + \alpha'$, essendo:

$$\alpha' = \frac{B}{\pi} \log_e \frac{2}{1 + e^{-\pi \frac{D}{B}}},$$

Considerando allora la faccia del solco compreso fra il collettore e l'anello, Maxwell trova per la carica su quella, la quantità $q = \frac{1}{4} R(R' - R) \frac{1}{A + \alpha'}$, donde la (1).

Ora, sostituendo nel secondo termine ad α' il suo limite superiore $0,44c$, si ha che il valore massimo assunto da quel termine è

$$\frac{0,44c^2}{d + 0,44c},$$

che si può ritenere trascurabile. Quindi, partendo dalla formola (1) di Maxwell, si ricava che la larghezza della striscia addizionale da usarsi per compensare la influenza dell'orlo e dello spazio d'aria, è sensibilmente eguale alla metà della larghezza dell'intervallo esistente fra il collettore e l'anello di guardia.

3. Dalla (2) risulta che λ cresce col crescere di questo intervallo e diminuisce lievemente col crescere della distanza. Questa seconda conclusione non è confermata dall'esame di altre espressioni di λ . Infatti per un bordo rettilineo, J. J. Thomson (¹) dà le formole:

$$\begin{aligned} \lambda &= c - \frac{\pi c^2}{8d}, \\ (3) \quad \lambda &= \frac{d}{\pi} \left\{ 1 + \log_e \frac{2\pi c}{d} \right\}, \\ \lambda &= c, \end{aligned}$$

le quali valgono rispettivamente nei casi che $\frac{c}{d}$ sia piccolissimo, che sia grandissimo, e che il taglio sia di profondità infinita, con c piccolissimo rispetto a d .

Ora dalla prima (che è quella che fa al caso nostro) come dalla seconda formola, segue invece che λ cresce con d . Ciò risulterà anche dall'esame della formola di Kirchhoff. Si noti anche che, mentre per la formola (2) λ è eguale alla metà del taglio più una quantità piccolissima, per la formola (3) di Thomson, λ è sensibilmente più piccolo della metà del taglio.

4. Ed ora consideriamo la formola data dal Kirchhoff (²) per la capacità *corretta* di un disco circolare munito di anello di guardia, posto in presenza di un gran piatto. Il disco e l'anello sono supposti al potenziale unitario, ed il gran piatto al potenziale zero. Il raggio del disco è $R' - c$; quello interno dell'anello, $R' + c$; b è la grossezza d'entrambi, e d è la loro comune distanza dal gran piatto. Le quantità d, b, c sono supposte come molto piccole rispetto ad R' , mentre la larghezza dell'anello si suppone dello stesso ordine di R' . Anche in questo caso, come in quello del condensatore privo di anello, il calcolo si riduce a trovare l'espressione della funzione di flusso che, confrontata con un'altra contenente una costante, permette di

(¹) J. J. Thomson, *Notes on Recent* ecc., §§ 241, 243.

(²) Kirchhoff, *Monatsber. der Akad. d. Wiss. zu Berl.*, v. 15, 1877.

conoscere questa costante, ossia il doppio della quantità di elettricità sparsa nel disco.

È noto ⁽¹⁾ che quando la grossezza di questo è di grandezza finita, l'integrazione delle equazioni differenziali originate dalla trasformazione schwarziana e dai calcoli successivi richiede l'uso delle funzioni ellittiche. Il Kirchhoff, giunto a determinare l'espressione di quella costante, afferma che il calcolo di essa è assai malagevole, perchè si richiede prima la risoluzione di tre equazioni secondo tre determinati parametri, e che al contrario il calcolo stesso riesce molto semplificato se si suppone che b sia grande rispetto a c , ossia che la grossezza del disco sia rilevante di fronte alla semilarghezza del taglio. Ciò ammesso, il Kirchhoff dà, contentandosi dei termini finiti e degli infinitesimi del primo ordine, per la quantità di elettricità sparsa sul disco, la seguente espressione:

$$(4) \quad \frac{R''}{4d} - \frac{R'}{\pi} (\beta_0 \tan \beta_0 + \log_e \cos \beta_0 + 4q \sin^2 \beta_0),$$

β_0 e q essendo due quantità tali che

$$\tan \beta_0 = \frac{c}{d},$$

e

$$(5) \quad -\log_e q = 2 \left(1 + \frac{\beta_0}{\tan \beta_0} + \frac{b}{c} \frac{\pi}{2} \right).$$

5. Si analizzi ora la formola (4), incominciando dal mostrare che essa può essere semplificata senza che i valori numerici subiscano alcuna variazione sensibile, e che può senz'altro adoprarsi l'altra formola:

$$(6) \quad \frac{R''}{4d} - \frac{R'}{\pi} (\beta_0 \tan \beta_0 + \log_e \cos \beta_0),$$

data anch'essa dal Kirchhoff, ma da questi ritenuta non esatta.

Infatti dalla (5) si ha subito:

$$q = \frac{1}{e^{2 \left(1 + \frac{\beta_0}{\tan \beta_0} + \frac{b}{c} \frac{\pi}{2} \right)}};$$

ma l'esponente di e è molto grande, perchè è assai grande il rapporto $\frac{b}{c}$ e

quindi anche il terzo termine. D'altra parte $\frac{\beta_0}{\tan \beta_0}$ è positivo ed assai prossimo ad uno, essendo c piccolissimo, e d non divenendo mai infinitesimo, nè troppo piccolo, per evitare scintille fra le due armature. Nel caso del

⁽¹⁾ Cfr. I. I. Thomson, loc. cit., § 241.

disco già preso ad esempio nelle Note precedenti, si può supporre che l'intervallo $2c$ fra esso e l'anello possa ridursi, malgrado le difficoltà della sospensione di entrambi, a cm. 0,1 o meno; ed essendo $b = \text{cm. } 0,5$, si ha $\frac{b}{c} = 10$, che non è un numero molto grande, ma tale da poter ritenere che la (4) sia praticamente applicabile al condensatore in discorso. Allora l'esponente α di e diventa, prendendo $\frac{\beta_0}{\tan \beta_0} = 1$:

$$\alpha = 2(2 + 5\pi) = 35,414;$$

e poichè è anche

$$\log_e 10^{-15} = 35,461..., \text{ ossia } \frac{1}{e^{35,461...}} = 10^{-15},$$

così risulta subito che q è minore di 10^{-15} . Quindi l'ultimo termine della (4):

$$-\frac{R'}{\pi} q \sin^2 \beta_0,$$

dove $\frac{R'}{\pi}$ è finito e $\sin^2 \beta_0 < 1$, è assolutamente trascurabile, non potendo influire nemmeno sulla decima cifra decimale.

6. Si chiami ora R il raggio del disco; allora la (6) diventa:

$$\frac{(R+c)^2}{4d} - \frac{R+c}{\pi} (\beta_0 \tan \beta_0 + \log \cos \beta_0),$$

che può scriversi:

$$(7) \quad \frac{R^2}{4d} + \frac{c(2R+c)}{4d} - \frac{R+c}{\pi} (\beta_0 \tan \beta_0 + \log \cos \beta_0),$$

onde risulta subito per la correzione della capacità:

$$(8) \quad C_a = \frac{c(2R+c)}{4d} - \frac{R+c}{\pi} (\beta_0 \tan \beta_0 + \log \cos \beta_0).$$

Indicando, come sempre, con λ la larghezza della striscia addizionale, si ha subito dalla formola precedente:

$$(9) \quad \lambda = \frac{2dC_a}{R} = c \left(1 + \frac{c}{2R} \right) - \left(1 + \frac{c}{R} \right) \frac{2d}{\pi} (\beta_0 \tan \beta_0 + \log \cos \beta_0),$$

e se notiamo che $\frac{c}{R}$ è estremamente piccolo e che è moltiplicato per termini piccoli anch'essi, così potremo scrivere sensibilmente:

$$(10) \quad \lambda = c - \frac{2d}{\pi} (\beta_0 \tan \beta_0 + \log \cos \beta_0),$$

la quale ci dice subito che per dischi di raggio assai grande, la larghezza della striscia addizionale è praticamente indipendente dal raggio. In altre parole, la perturbazione prodotta dall'orlo è indipendente dalla curvatura e la correzione della capacità è solo proporzionale alla lunghezza dell'orlo.

Ciò risulta, del resto, anche dalla (2). E poichè nella (10) il secondo termine è generalmente molto piccolo, così si vede che λ è eguale alla metà della larghezza del taglio, diminuita di una piccola quantità.

7. Derivando la (10) (o, ciò che è lo stesso, la (9)) rispetto a d , tenendo presente che

$$\operatorname{tang} \beta_0 = \frac{c}{d}, \quad \text{ossia} \quad \beta_0 = \operatorname{arc} \operatorname{tang} \frac{c}{d},$$

e che la (10) equivale all'altra espressione

$$(10') \quad \lambda = c - \frac{2d}{\pi} \left\{ \frac{c}{d} \operatorname{arc} \operatorname{tang} \frac{c}{d} + \log \cos \left(\operatorname{arc} \operatorname{tang} \frac{c}{d} \right) \right\},$$

si ha

$$\begin{aligned} \frac{\partial \lambda}{\partial d} = & -\frac{2}{\pi} \left\{ \frac{c}{d} \beta_0 + \log \cos \beta_0 \right\} - \\ & - \frac{2d}{\pi} \left\{ -\frac{c}{d^2} \beta_0 - \frac{c^2 d^2}{d^3(c^2 + d^2)} + \frac{\operatorname{sen} \beta_0}{\cos \beta_0} \frac{c d^2}{d^2(c^2 + d^2)} \right\}, \end{aligned}$$

e poichè è

$$\frac{\operatorname{sen} \beta_0}{\cos \beta_0} = \frac{c}{d},$$

così, svolgendo e riducendo, si ottiene

$$(11) \quad \frac{\partial \lambda}{\partial d} = -\frac{2}{\pi} \log \cos \beta_0.$$

E derivando di nuovo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \lambda}{\partial d^2} &= -\frac{2c^2}{\pi d(c^2 + d^2)}, \\ \frac{\partial^3 \lambda}{\partial d^3} &= \frac{2c^2}{\pi} \frac{(c^2 + d^2) + 2d^2}{d^2(c^2 + d^2)^2}, \end{aligned}$$

che è una quantità essenzialmente positiva; perciò la perturbazione prodotta dall'orlo e dallo spazio d'aria esistente fra il collettore e l'anello di guardia, cresce o diminuisce con l'aumentare o diminuire della distanza dei piatti. Ciò si vede anche dalla (11), perchè β_0 essendo generalmente assai piccolo e positivo, è: $\log \cos \beta_0 < 0$.

Derivando la (10) rispetto a c si ha

$$\frac{\partial \lambda}{\partial c} = 1 - \frac{2\beta_0}{\pi} = 1 - \frac{2}{\pi} \operatorname{arc} \operatorname{tang} \frac{c}{d}.$$

Ora sarà

$$1 - \frac{2}{\pi} \operatorname{arc tang} \frac{c}{d} > 0,$$

se

$$\operatorname{arc tang} \frac{c}{d} < \frac{\pi}{2};$$

ma ciò avviene sempre, perchè le due quantità c e d sono entrambe positive e d non può mai essere zero; dunque, l'influenza dell'orlo e del taglio sulla capacità del condensatore cresce con l'aumentare della larghezza del taglio, come era da aspettarsi.

8. Dalle espressioni (9) e (10') si scorge subito che se c , d ed R si accrescono o si diminuiscono nello stesso rapporto, i termini tra parentesi rimangono gli stessi; onde, se chiamiamo n il valore numerico del rapporto di similitudine di due determinati condensatori, e se λ e λ' sono le larghezze delle strisce addizionali, si ha senz'altro

$$\lambda' = n\lambda.$$

La quale relazione sussiste anche quando (R essendo sufficientemente grande) soltanto c e d si trovano in quelle condizioni.

Supponendo di confrontare due condensatori che non differiscono che per la grandezza del raggio, e supponendo che questo sia R per l'uno e $R' = nR$ per l'altro, ponendo

$$\beta_0 \operatorname{tang} \beta_0 + \log \cos \beta_0 = k,$$

dove k è una costante, si ha dalla (8), per la correzione della capacità relativa al nuovo condensatore di raggio R' , l'espressione

$$C_{ar'} = C_{ar} + R(n-1) \left\{ \frac{c}{2d} - \frac{k}{\pi} \right\}.$$

9. Confrontando i risultati ottenuti nei paragrafi precedenti con quelli trovati per il condensatore privo di anello di guardia, si giunge alla conclusione che sebbene l'artificio dell'anello diminuisca fortemente la perturbazione creata dall'orlo nella distribuzione elettrica, questa perturbazione seguita a sussistere nel condensatore anche in quel caso e non si annulla se non diviene zero la larghezza del taglio, e presenta nel complesso il medesimo andamento e le medesime leggi che se l'orlo non fosse in presenza dell'anello.

Per formarsi un'idea della grandezza di questa perturbazione quale risulta dalle espressioni teoriche precedentemente esaminate, applichiamo la formola $\lambda = c$ e le (3), (9), (10) al disco circolare per cui è $R = \text{cm. } 15$, $b = \text{cm. } 0,5$, $c = \text{cm. } 0,05$, $d = \text{cm. } 0,1$. Si ha:

da $\lambda = c$:	$\lambda = \text{cm. } 0,05$;
dalla (3):	$\lambda = \text{cm. } 0,04026$;
dalla (9):	$\lambda = \text{cm. } 0,04205$;
dalla (10):	$\lambda = \text{cm. } 0,04235$.

E per le correzioni di capacità si hanno i seguenti valori:

$C_a = \text{cm. } 3,7500$, equivalente a 1 parte su 150;

$C_a = \text{cm. } 3,0195$, " " " " 186;

$C_a = \text{cm. } 3,1807$, " " " " 176;

che sono rispettivamente trovate prendendo $\lambda = c = \text{cm. } 0,05$, usando il valore di λ ricavato dalla (3), e applicando direttamente la formola (8).

10. Ora vogliamo mostrare che le espressioni (9) e (10) trovate per il condensatore piano valgono sensibilmente anche per la larghezza della striscia addizionale di un condensatore cilindrico munito di anello di guardia, e che perciò si possono estendere all'orlo di quest'ultimo ed alla sua influenza sulla capacità le considerazioni già fatte per l'orlo del condensatore piano, alcune integralmente, altre con lievi modificazioni, quando, per maggiore esattezza, si voglia tenere conto della curvatura della superficie.

Infatti J. J. Thomson e G. F. C. Scarle ⁽¹⁾ in un loro studio per la determinazione del rapporto della unità elettromagnetica all'unità elettrostatica ed in cui adoprarono un condensatore cilindrico munito di anelli, danno per la larghezza della striscia addizionale la seguente espressione

$$(12) \quad \lambda = 2 \left[c \left(1 - \frac{2}{\pi} \tan^{-1} \frac{c}{d} \right) + \frac{d}{\pi} \log \left(1 + \frac{c^2}{d^2} \right) \right] \left(1 + \frac{1}{4} \frac{d}{R} \right),$$

dove c e d hanno il significato di prima, e R indica il raggio del cilindro interno munito di anelli. E poichè in questa disposizione gli anelli sono due, due essendo gli orli, e poichè la lunghezza del cilindro è da supporre assai grande, per guisa che ciascun orlo si comporti come se fosse solo, ed inoltre i due termini

$$- \frac{2}{\pi} \tan^{-1} \frac{c}{d} \quad \text{e} \quad \frac{d}{\pi} \log \left(1 + \frac{c^2}{d^2} \right)$$

non sono, come risulta dai passaggi di calcolo usati dagli autori, che gli sviluppi incompleti di

$$- \frac{2}{\pi} \beta_0 \quad \text{e} \quad - \frac{d}{\pi} \log \cos \beta_0,$$

dove $\beta_0 = \arctan \frac{c}{d}$, così per un solo orlo si ha subito, sostituendo nella (12):

$$\lambda = \left\{ c \left(1 - \frac{2}{\pi} \beta_0 \right) - \frac{d}{\pi} \log \cos^2 \beta_0 \right\} \left(1 + \frac{1}{4} \frac{d}{R} \right),$$

che può scriversi:

$$\lambda = \left\{ c - \frac{2}{\pi} \beta_0 \frac{c}{d} d - \frac{2d}{\pi} \log \cos \beta_0 \right\} \left(1 + \frac{1}{4} \frac{d}{R} \right).$$

⁽¹⁾ J. J. Thomson e G. F. C. Scarle, Phys. Trans., A. 1870.

E poichè $\frac{c}{d} = \tan \beta_0$, risulta:

$$(13) \quad \lambda = \left\{ c - \frac{2d}{\pi} (\beta_0 \tan \beta_0 + \log \cos \beta_0) \right\} \left(1 + \frac{1}{4} \frac{d}{R} \right),$$

La quale espressione non differisce dalla (10) che per il fattore $\left(1 + \frac{1}{4} \frac{d}{R} \right)$ vicinissimo all'unità nella maggior parte dei casi, e che non serve che per introdurre la correzione relativa alla curvatura del condensatore cilindrico. Dunque, poichè a meno di quel fattore, la (10) e la (13) hanno la stessa forma, si possono ricavare da quest'ultima, e con la massima facilità, risultati analoghi o perfettamente identici a quelli avuti per l'orlo del condensatore piano e circolare.

Ma la (9) e la (13) presentano anche più grande analogia, e se nel 1° termine del secondo membro della (9)

$$c \left(1 + \frac{c}{2R} \right),$$

noi prendiamo $\frac{c}{R}$ invece di $\frac{c}{2R}$, con che si erra in più della quantità $\frac{c}{2R}$ che è più che trascurabile (per il disco preso ad esempio è eguale a cm. 0,000083), possiamo scrivere la (9) nel seguente modo:

$$\lambda = \left\{ c - \frac{2d}{\pi} (\beta_0 \tan \beta_0 + \log \cos \beta_0) \right\} \left(1 + \frac{c}{R} \right),$$

la quale, confrontata con la (13), ci dice che se d non è troppo grande (come deve accadere affinchè tutte le formole esaminate sieno sicuramente applicabili), se cioè c è dello stesso ordine di grandezza di $\frac{d}{4}$, allora la (9) è senz'altro applicabile con molta approssimazione anche al condensatore cilindrico, e tanto più, quanto più grande è il raggio del condensatore.

Nella stessa guisa la (10) è rigorosamente applicabile al caso dell'orlo rettilineo, e sensibilmente ad ogni orlo per il quale il raggio di curvatura in tutti i suoi punti sia abbastanza grande.

11. Si consideri ora uno stesso condensatore circolare, oppure se ne considerino due rigorosamente eguali, da usarsi una volta senza anello ed una volta con anello di guardia; e con un metodo qualunque, ma preciso, di confronto, si regoli la distanza fra i dischi dell'uno o dell'altro sinchè essi abbiano esattamente la stessa capacità. Naturalmente, la distanza esistente nell'uno non potrà essere eguale a quella dei dischi nell'altro; infatti, il condensatore senza anello avrà, a parità di distanza, una maggiore capacità ed allora converrà diminuire la distanza fra le armature del primo per

rendere eguali le capacità. In tal caso, dette d e d' quelle distanze, se le formole esaminate rappresentano bene lo stato delle cose, le due espressioni

$$\frac{R^2}{4d} + \frac{R}{2\pi} \left\{ \log \frac{4\pi(2d+b)}{e d^2} + \frac{b}{2d} \log \left(1 + \frac{2d}{b} \right) \right\}$$

$$\frac{R^2}{4d'} + \frac{c(2R+c)}{4d'} - \frac{R+c}{\pi} \beta_0 \tan \beta_0 + \log \cos \beta_0,$$

dove $\beta_0 = \arctan \frac{c}{d'}$, devono dare identici risultati numerici.

Variando allora d , e conseguentemente d' , e ripetendo il confronto delle capacità e dei valori numerici per le successive distanze, le due formole resteranno contemporaneamente verificate.

In altra Nota mostrerò alcuni esempi sperimentali.

Mineralogia. — *Sopra alcuni minerali di Val d'Aosta* ⁽¹⁾.

Nota di FEDERICO MILLOSEVICH, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Da qualche tempo mi occupo dello studio dei minerali del Vallone di S. Barthélemy in Val d'Aosta e mi riservo di descrivere compiutamente in avvenire, dopo ulteriori ricerche e possibilmente dopo una visita sopra luogo, il giacimento in cui si trovarono i cristalli di danburite, di cui feci cenno in altra mia Nota ⁽²⁾; tale giacimento è estremamente interessante per ciò che riguarda la minerogenesi e la paragenesi. Per ora il materiale che è a mia disposizione non mi permette conclusioni definitive sotto tal punto di vista; e, non potendo prevedere quando tale studio possa essere ultimato e compiuto, faccio noti per ora alcuni risultati, che credo abbastanza interessanti, dei miei studi sui minerali di Val d'Aosta.

Rodocrosite di S. Barthélemy.

Tale minerale, che non è certo una delle forme di combinazione del manganese più abbondanti in natura, è raro come specie ben definita, avendosi più spesso delle manganocalciti o delle sideriti mangesifere, che non la vera e propria rodocrosite con un tenore elevato e assolutamente preponderante di carbonato manganoso sopra gli altri carbonati. Scarsissime sono le notizie che si hanno circa la sua presenza in Italia: il Colomba ⁽³⁾ la indica semplicemente fra i minerali della Beaume presso Oulx (Alta valle

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Gabinetto di Mineralogia della R. Università di Sassari.

⁽²⁾ F. Millosevich, *Danburite di S. Barthélemy in Val d'Aosta*. Rend. R. Acc. Lincei, 13, 1904, 1° sem., 197.

⁽³⁾ L. Colomba, *Sulla mohsite della Beaume (alta valle della Dora Riparia)* Atti R. Acc. Scienze, Torino, 37, 1902.

della Dora Riparia) dei quali si riserva di dare più ampia descrizione; Jervis tace della sua presenza in Val d'Aosta e ricorda soltanto ⁽¹⁾ l'esistenza di carbonato roseo di manganese negli schisti e in ciottoli erratici al piede dei ghiacciai nei dintorni di Chiesa in Val Malenco; Fuchs e De Launay ⁽²⁾ parlano di carbonato di manganese rosso della miniera di S. Marcel, ma la notizia appare incerta, perchè non confermata da altri investigatori.

Ho constatato la presenza di rodocrosite in cristalli in un campione, che mi fu inviato dall'ottimo mio amico e cultore degli studi mineralogici capitano Alberto Pelloux, e da lui stesso raccolto nelle discariche di vecchi lavori per estrazione di minerale di manganese presso S. Barthélemy.

I cristalli, che misurano fino a 3 mm. di diametro maggiore, presentano soltanto il romboedro fondamentale {100} con facce curve e distorte: in altre parole si tratta dei soliti cristalli selliformi, così comuni nella serie dei carbonati romboedrici. Colla sfaldatura ho ottenuto dei piccoli romboedri con facce abbastanza piane e perfette dei quali ho misurato con discreta esattezza l'angolo ottenendo un valore medio di 73° 10'. Il teorico secondo Sansoni ⁽³⁾ è di 73° 0'.

Il colore dei cristalli è bruno con riflessi rossastri: ma questa tinta bruna è dovuta certamente ad una alterazione superficiale, perchè, frantumando i cristalli, ci si accorge che la parte interna è di un roseo violaceo piuttosto chiaro: anzi in alcuni cristalli si può osservare una patina nerastra superficiale, dovuta a pirolusite o ad un altro ossido di manganese. Ho eseguita un'analisi quantitativa, scartando naturalmente questi cristalli con patina nerastra, che si possono in certo modo considerare come una pseudomorfosi, ed ho avuto i seguenti risultati:

Mn O	56,00
Fe O	2,04
Ca O	3,33
Mg O	tracce
CO ²	[38,63]

L'anidride carbonica fu determinata per differenza, non potendosi dosarla direttamente per la poca quantità di materiale puro disponibile.

Dai dati suesposti la composizione del minerale risulta la seguente:

Mn CO ³	90,76
Fe CO ³	3,29
Ca CO ³	5,95
Mg CO ³	tracce

⁽¹⁾ G. Jervis, *I tesori sotterranei dell'Italia*. Parte I, 1873, pag. 221.

⁽²⁾ E. Fuchs e L. De Launay, *Traité des gîtes minéraux* ecc. Paris, 1893, II, 9.

⁽³⁾ Dana, sixth edition, 1899, pag. 278.

Confrontando quest'analisi con le altre conosciute, si vede che la rodocrosite di S. Barthélemy per la percentuale di carbonato manganoso si avvicina a quella pur ugualmente colorata di Kapnik (Ungheria).

I cristalli si trovano sopra una matrice di quarzo e braunite e sono accompagnati da piccoli cristalli di *quarzo* e di *albite*.

Il carbonato di manganese non cristallizzato è comune poi in tutto il giacimento manganifero di S. Barthélemy. A tetto e a muro del minerale, che è poi una miscela di braunite e di pirolusite in minor quantità, si trovano grossi banchi formati generalmente di straterelli alternati e in vario modo disposti di materiale quarzoso, talora puro, talora verde per la presenza di *epidoto*, talora di un color roseo grigiastro per la presenza di carbonato misto di manganese e calcio. Su questo carbonato, che è assai diffuso, ho fatto solo dei saggi qualitativi, per la quasi assoluta impossibilità di separarlo dal quarzo, con cui è intimamente commisto, ed ho trovato che contiene in prevalenza carbonato di manganese con quantità considerevole di carbonato di calcio: sarebbe quindi una varietà intermedia fra la calcite e la rodocrosite, una specie cioè di *mangano-calcite*. Bisogna anche notare in questi banchi, che limitano il giacimento minerario, la presenza di una bella varietà di *blenda* di color giallo-rosso disseminata in granuli o in venette nella roccia.

Se dalla osservazione dei minerali che lo costituiscono vogliamo risalire alla origine del deposito metallifero di S. Barthélemy, bisogna anzitutto notare, che la presenza del carbonato manganoso sia puro, sia misto a quantità più o meno grandi di carbonato di calcio e di altri carbonati, dà a questo giacimento un carattere che lo differenzia da quello pur vicino di Pralorgnan nel Vallone di S. Marcel. D'altra parte nessuno dei minerali tanto caratteristici e tanto noti di quest'ultimo giacimento si è trovato a S. Barthélemy, almeno fino ad ora. Come minerale caratteristico non credo si debba considerare l'albite, che del resto si è trovata a S. Barthélemy in rari cristalli, mentre è parte importante del giacimento di Pralorgnan. Il complesso dei fatti osservati a S. Barthélemy farebbe ritenere valida l'ipotesi di Boussingault, che il minerale di manganese si sia deposto allo stato di carbonato da acque, che lo avrebbero tenuto disciolto allo stato di carbonato acido, e che la trasformazione da carbonato in ossido sia stata successiva e soltanto parziale: confermerebbero tale ipotesi anche i cristalli di rodocrosite da me osservati con una alterazione superficiale in ossido di manganese.

L'origine del deposito di Pralorgnan invece parrebbe diversa. Ho istituito, a solo scopo di confronto e senza alcuna pretesa di intraprendere lo studio di sì delicato argomento, delle osservazioni su minerali di Pralorgnan, grazie alla cortesia del prof. Brugnatelli e del capitano Pelloux, che mi favorirono abbondante e scelto materiale: tali osservazioni, unitamente a quelle

di tanti altri che mi precedettero, darebbero maggiori argomenti a sostegno dell'ipotesi, che il minerale di manganese qui sia stato portato in soluzione da acque cariche di silice e precipitato direttamente allo stato di ossido. Anche per l'origine, oltre che per i minerali che lo accompagnano, il giacimento di S. Barthélemy sarebbe diverso da quello di S. Marcel, per quanto la loro vicinanza possa a prima vista far ritenere il contrario; ma, torno a ripetere, che è mia intenzione di approfondire la questione con nuove indagini, perchè parmi più utile e più prudente, allo stato attuale degli studi sulla minerogenesi, piuttosto che azzardare delle ipotesi, sempre criticabili, accumulare il maggior numero di osservazioni di fatto e possibilmente di esperimenti.

Oro cristallizzato di Pralorgnan (S. Marcel).

Molti giacimenti d'oro, sì primari che secondari, sono noti in Italia, avendo il valore del metallo fatto dare importanza anche a piccole tracce di esso: ma, per quanto io sappia, non furono finora descritti cristalli d'oro nativo di località italiana. Per tale ragione descrivo qui brevemente un campione con siffatti cristalli proveniente dalla miniera di manganese di Pralorgnan. Esso mi fu inviato dal prof. Luigi Brugnatelli della Università di Pavia, il quale, avendovi riscontrato la presenza dell'oro in cristalli e, sapendo che mi sto occupando dello studio di minerali di Val d'Aosta, ebbe il gentile pensiero di inviarmelo: di che lo ringrazio vivamente.

La presenza dell'oro nella miniera di Pralorgnan è nuova: Jervis ⁽¹⁾ parla di una ricerca di minerale d'oro (pirite aurifera) nella regione Laures del territorio di Brissogne, che si estende anche nel territorio di S. Marcel; ma nessuno, che io sappia, ha aggiunto tale minerale al lungo elenco delle specie interessanti di Pralorgnan. Ho potuto confrontare il campione mandatomi dal Brugnatelli con altri inviatimi dal Pelloux ed ho potuto constatarne la perfetta identità, tranne, si intende, la presenza della pochissima quantità d'oro: ciò permette di indicarne la provenienza in modo assoluto e preciso, perchè i campioni di Pelloux furono da lui stesso raccolti sul posto.

L'oro si presenta in minuti cristalli nei filoncelli essenzialmente albitici, che si trovano al tetto del giacimento manganesifero di Pralorgnan ed appunto detti cristalli sono immersi nella *albite* compatta, la quale presenta costantemente anche delle masserelle o delle lamine di *ematite titanifera* e della *clorite* verdastra: in altri campioni della medesima provenienza ho constatato anche la presenza di *granato*, di *quarzo* e di *titanite* in minuti cristalli verdognoli. Di questi filoncelli albitici fece menzione ultimamente Colomba ⁽²⁾ per la *rodonite* cristallizzata che vi si trova. Come si vede,

⁽¹⁾ Loc. cit. pag. 100.

⁽²⁾ Colomba Luigi. *Rodonite cristallizzata di S. Marcel (Valle d'Aosta)*. Atti R. Acc. Scienze Torino, 39, 1904.

anche per il modo di giacimento e per i minerali che lo accompagnano, la presenza dell'oro a Pralorgnan è di particolare interesse.

I cristalli d'oro sono assai piccoli: uno solo, il migliore, che del resto non raggiunge il mm. di diametro, è riuscito adatto a misure goniometriche, perchè ha faccettine particolarmente lucenti e di buon riflesso.

La combinazione abbastanza semplice che esso presenta è la seguente:

$$\{110\} \{111\} \{100\} \{211\}:$$

Maggior sviluppo ha il rombododecaedro, minore l'ottaedro, minimo il cubo; qualche spigolo del rombododecaedro è troncato da esili faccettine di un icositetraedro di simbolo $\{211\}$: interessante è la presenza di questa forma, che il Dana ⁽¹⁾ dà come incerta e che pare assai rara nell'oro, in confronto alla $\{311\}$ molto più frequente. Le facce di $\{110\}$ sono lievemente striate parallelamente allo spigolo di combinazione con $\{111\}$.

Ematite titanifera di Pralorgnan (S. Marcel).

Associata con l'albite contenente tracce d'oro, si trova in quantità della ematite titanifera in lamine grigie, metalliche, nella quale Colomba ⁽²⁾ determinò un contenuto di 0,92 % di biossido di titanio. Questa ematite, benchè molto raramente, pure talvolta si trova in cristalli definiti: io ne devo alcuni alla cortesia dell'amico Pelloux. Sono cristalli laminari molte volte costituiti unicamente dalla base $\{111\}$ e da un prisma esagonale: qualcuno presenta la seguente combinazione:

$$\{111\} \{10\bar{1}\} \{2\bar{1}\bar{1}\} \{100\} \{311\}.$$

Anche in questa combinazione predominano la base ed il prisma $\{10\bar{1}\}$, meno sviluppate sono le facce dell'altro prisma $\{2\bar{1}\bar{1}\}$ e del romboedro fondamentale $\{100\}$; gli spigoli tra le facce di questo e la base sono troncati da listerelle sottili che rappresentano il romboedro $\{311\}$: infatti si ha:

$$\begin{aligned} \{111\}:\{311\} &= \text{misurato } 32^{\circ}28' \\ &\text{calcolato (Kokscharow) } 32^{\circ}14'\frac{1}{2}. \end{aligned}$$

⁽¹⁾ Sixth edition, 1899, pag. 14.

⁽²⁾ Loc. cit.

Elettrochimica. — *Sopra la formazione elettrolitica degli iposolfiti* ⁽¹⁾. Nota di M. G. LEVI e M. VOGHERA, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

In una Nota precedente presentata alla R. Accademia dei Lincei nella seduta del 5 novembre 1905, ci siamo occupati della formazione elettrolitica dell'iposolfito sodico, partendo da soluzioni di solfito e di solfuro ed elettrolizzandole in condizioni diverse. Alla fine di quella stessa Nota noi accennavamo alla possibilità che oltre ad iposolfito si venisse a trovare nel nostro liquido anodico anche del tetratationato, e che la presenza di questo e la sua conseguente decomposizione con deposito di zolfo potesse condurci a calcoli sbagliati di rendimento in iposolfito, facendoci calcolare come derivante da iposolfito quello zolfo che in realtà derivava da tetratationato.

Accennavamo ancora però ad alcune valide ragioni, per le quali la formazione di tetratationato nei nostri casi era resa assai poco probabile. Prima di continuare ora il nostro studio sulla formazione elettrolitica dell'iposolfito, riportiamo i risultati di una serie di esperienze eseguite allo scopo di vedere se, in condizioni confrontabili con quelle delle nostre precedenti esperienze, e confrontabili tra loro, l'ossidazione dell'iposolfito a tetratationato fosse trascurabile di fronte a quella di solfito a solfato o a ditionato e di iposolfito pure a solfato: non era il caso nel nostro studio di riferirci alle esperienze di Thatcher già citate nel nostro precedente lavoro, essendo le nostre condizioni di esperienza molto diverse dalle sue.

Ossidazione elettrolitica del solfito sodico. — Si adoperò per questo scopo una cella senza diaframma contenente 400 cc. di una soluzione al 10 % di solfito sodico (calcolato anidro) alcalina per carbonato sodico: gli elettrodi erano di platino liscio con superficie di 12 cm. q.; si adoperò un'intensità di corrente di 2 Amp., la temperatura salì gradatamente sino a 40°. L'elettrolisi venne continuata per 6 ore, ad ogni ora si prelevavano 5 cc. di soluzione, si portavano a 100 e di questa soluzione si titolavano 10 cc., previa acidificazione con acido acetico, con soluzione titolata di iodio; la diminuzione di titolo in iodio della soluzione elettrolizzata, ci rappresenta evidentemente la quantità di solfito che è sparita dalla soluzione trasformandosi in solfato o in ditionato. Come risulta dalla tabella seguente in 6, ore di elettrolisi il 90 % del solfito esistente in soluzione venne trasformato: nell'ultima colonna della tabella è data, in per cento della quantità totale, la

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, finito nel febbraio 1906.

quantità di solfito trasformata in eguali intervalli di tempo di 1 ora. Diciamo trasformata e non ossidata, quantunque nelle nostre condizioni di elettrolisi paragonabili a quelle di A. Friessner già ripetutamente citate nel nostro precedente lavoro, non si possa parlare che di ossidazione poichè il solfito non viene affatto ridotto al catodo.

Tempo in minuti	Tensione agli elettrodi	Cc. di soluzione di iodio corrispondenti a 1 cc. di soluzione	Differenze	Ossidazione per ogni ora espressa in % della quan- tità primitiva.
0	5.5 volt	19.2		
60'	5.2	15.4	3.8	19.8
120'	5.1	12.1	3.3	17.1
180'	5.8	9.1	3.0	15.6
240'	5.8	6.7	2.4	12.5
300'	5.7	4.3	2.4	12.5
360'	5.5	1.9	2.4	12.5
				<hr/> 90.0

Ossidazione elettrolitica dell'iposolfito. — Per avere un elettrolisi di confronto con soluzione di iposolfito, le cose non erano così semplici come per il solfito; infatti, nel caso dell' iposolfito, oltrechè la velocità di trasformazione anodica, era anche importante a conoscersi l'eventuale quantità di tetratationato e di solfato che contemporaneamente potevano formarsi per ossidazione; quindi una complicazione per l'analisi, alla quale poi se ne aggiungeva subito un'altra per il fatto che l'iposolfito viene ridotto al catodo con formazione di idrogeno solforato e di solfito secondo l'equazione



ed i prodotti di questa reazione vanno ad influire sui risultati della titolazione con iodio. Per raggiungere ciononostante alla meglio il nostro scopo, operammo nel seguente modo: l'elettrolisi fu fatta con diaframma contenente il catodo immerso in soluzione di idrato sodico al 15%, all'anodo si pose soluzione di iposolfito mantenuta sempre alcalina per idrato sodico: in tal modo, nessun prodotto che possa reagire con lo iodio può passare dal catodo all'anodo. Si elettrolizzò con 2 Amp. e con gli stessi elettrodi delle esperienze precedenti.

A determinati intervalli di tempo si analizzavano delle porzioni di soluzione determinando da una parte il titolo in iodio, e dall'altra la quantità di zolfo precipitabile per aggiunta di acido cloridrico secondo il nostro solito metodo: i due numeri ci davano facilmente la quantità di iposolfito trasformata e quella eventuale di tetratationato. La soluzione di iposolfito adoperata conteneva il 4-2% di $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2 \text{O}$.

Riportiamo nella tabella seguente i risultati ottenuti:

Tempo in minuti	Temperatura	Tensione agli elet- trodi in Volta	Cc. di soluzione di iodio corri- spond. a 1 cc. di soluz. anodica.	Zolfo calcolato per 100 cc. di soluzione ano- dica (1)	Zolfo trovato in 100 cc. di solu- zione anodica.	Iposolfito presen- te in 100 cc. di soluzione ano- dica (2).	Ossidazione in % della quantità primitiva per ogni intervallo di tempo.
0	—	—	cc. 2	gr. 0.542	—	gr. 4.201	—
60'	26°	6.7	" 1.78	0.482	0.477	3.736	11.07 %.
120'	33°	6.5	" 1.50	0.406	0.384	3.147	14.01
180'	36°	6.6	" 1.16	0.314	0.289	2.434	16.9
245'	34°	6.6	" 0.76	0.205	0.162 (?)	1.590	20.09
305'	34°	6.8	" 0.34	0.092	0.074	0.713	20.8
							82.87

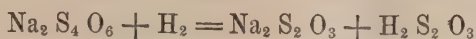
Dal confronto specialmente dei numeri contenuti nelle colonne V e VI, risulta subito il fatto seguente: la quantità di zolfo trovata è sempre inferiore alla quantità teorica che avrebbe dovuto dare l'iposolfito presente; in quasi tutte le determinazioni le differenze in meno sono così rilevanti da non essere nemmeno tollerabili in una comune determinazione analitica; questo è dovuto principalmente al fatto che le determinazioni venivano necessariamente eseguite su piccoli volumi di soluzione anodica (si riportavano poi col calcolo a 100 cc.), il che evidentemente veniva ad aumentare l'inevitabile errore in meno del nostro metodo d'analisi. Se si pensa però che, qualora fosse stato presente del tetratationato, si avrebbe dovuto trovare sempre più zolfo di quello corrispondente al solo iposolfito, si capisce subito come i nostri numeri sieno sempre dimostrativi e costituiscano una nuova prova dell'assenza di tetratationato nei prodotti anodici delle nostre elettrolisi. I risultati nostri confermano poi ancora quelli già citati di Thatcher ⁽³⁾ dai quali risulta come per la formazione di tetratationato dall'iposolfito, sieno necessari potenziali all'anodo piuttosto bassi e precisamente come il processo $S_2 O_3'' \longrightarrow S_4 O_6''$ si compia a potenziali compresi tra — 0,75 e — 0,95 Volt, mentre in tutte le nostre elettrolisi, data la forte intensità di corrente e la elevata tensione agli elettrodi, il potenziale anodico fu sempre necessariamente molto più elevato. Inoltre il fatto stesso che noi tenevamo sempre agitato il liquido anodico con idrogeno dovrebbe, sempre secondo i risultati di Thatcher, impedire assolutamente la formazione di tetratationato nel senso che quello eventuale che si

(1) Lo zolfo è calcolato supponendo che la soluzione anodica contenga soltanto iposolfito e precisamente quello che risulta dalla titolazione con iodio.

(2) L'iposolfito è calcolato come $Na_2 S_2 O_3 \cdot 5H_2 O$.

(3) Zeitschr. f. phys. Chemie, 47, 1904, pag. 641.

fosse formato, si sarebbe anche immediatamente ridotto ad iposolfito secondo la reazione



e l'acido iposolforoso formatosi sarebbe stato neutralizzato dall'alcali sempre presente.

Da una parte, quindi, la facile e rapida ossidabilità del solfito, e dall'altra la quasi assoluta impossibilità di trasformazione dell'iposolfito a tetratationato nelle nostre condizioni di elettrolisi, convincevano sempre più che la formazione di tetratationato non poteva per nulla alterare le nostre conclusioni; continuammo quindi lo studio sistematico della nostra formazione elettrochimica di iposolfito in relazione ai diversi fattori che la possono influenzare.

Influenza del materiale costituente l'anodo. — Furono eseguite diverse elettrolisi con elettrodi di platino platinato, di nickel, di ferro, di piombo e di piombo perossidato per vedere se e quale influenza esercitasse sul rendimento in iposolfito il materiale anodico. Le elettrolisi vennero sempre eseguite con diaframma, con catodo di platino e con anodi di metalli diversi sempre della superficie di 12 cmq. La soluzione di solfuro veniva fatta con sale cristallizzato che non dava o quasi reazione di polisolfuro. Si tenne sempre una concentrazione di circa il 30 % di sale cristallizzato con 5 molecole d'H₂O; la soluzione anodica di solfito fu sempre al 17 % circa; la temperatura oscillò sempre intorno a 25°.

Riassumiamo nella tabella seguente i risultati ottenuti, facendoli seguire dalle necessarie osservazioni riguardanti le singole elettrolisi ed il risultato generale delle stesse.

Materiale costituente l'anodo . . .	Platino platinato	Nickel	Piombo	Piombo perossidato	Ferro
Durata dell'elettrolisi in ore (circa) .	6	8	8 1/2	7 1/2	6 1/2
Intensità di corrente in Ampères . . .	2	2	2	2	2
Densità anodica " per 1 dmq.	16.6	16.6	16.6	16.6	16.6
Tensione agli elettrodi in Volta . . .	5.7	7,9-5,9	6.9	—	6.6
Rame deposto gr.	14.6	19.33	20.01	18.43	15.32
Ampère-ora	12.3	16.3	16.9	15.5	13
Iposolfito trovato gr.	9.004	2.218	4.938	2.969	1.777
" teorico "	36.28	48.085	49.85	45.72	38.35
Rendimento per %	24.8	4.6	9.9	6.4	4.6

Per quanto riguarda l'*anodo platinato* non c'è niente da osservare, se non che durante tutta l'elettrolisi si osservò all'elettrodo un abbondante sviluppo d'ossigeno che lasciò prevedere un discreto rendimento in iposolfito,

come in realtà si ottenne. L'*anodo di nickel* prima di essere adoperato venne riscaldato ad una fiamma; all'inizio dell'elettrolisi si aveva all'anodo sviluppo d'ossigeno e l'elettrodo funzionava come passivo senza che tracce visibili del nickel passassero in soluzione; dopo un po' di tempo cominciò a formarsi del solfuro di nickel e la soluzione agli elettrodi si abbassò contemporaneamente da 7,9 Volt a 5,9 Volt. Per l'analisi, si separò per filtrazione il solfuro precipitato e nel filtrato si determinò lo zolfo nel solito modo: il precipitato di solfuro venne poi disciolto in acqua regia ed il nickel determinato come ossido risultò corrispondente e gr. 0,342.

Per l'*anodo di piombo* non si osservò alcun fatto speciale, senonchè dopo l'elettrolisi il piombo apparve ricoperto di uno strato scuro di perossido e forse in parte anche di solfuro.

L'*anodo di piombo perossidato* venne preparato elettrolizzando una soluzione diluita di acido solforico fra elettrodi di piombo che fungevano alternativamente da anodi e da catodi; si ottenne in questa maniera uno strato resistente e continuo di PbO_2 .

Dopo l'elettrolisi col solfito e solfuro, l'anodo appariva ricoperto di uno strato nero di solfuro di piombo. Per l'*anodo di ferro* si osservò, durante tutta l'elettrolisi, abbondante formazione di solfuro, finchè si dovette sospendere, essendo enormemente aumentata la resistenza della cella. Uno sguardo generale ai risultati ottenuti ci dice subito che la nostra reazione non può andare che con elettrodi di platino e che si ottengono migliori risultati col platino platinato che col platino liscio; in tutti gli altri casi in cui l'elettrodo viene attaccato, il rendimento è naturalmente minore, minimo per l'anodo di nickel e di ferro per i quali è massima la formazione del solfuro metallico.

Influenza della concentrazione in solfito. — Vennero eseguiti due elettrolisi usando come liquido anodico soluzioni di solfito meno concentrate delle precedenti e mantenendo sempre costante la solita concentrazione in solfuro: si elettrolizzò naturalmente sempre in modo che restasse presente un eccesso di solfito di cui ci si accorgeva all'atto del trattamento con HCl . Riportiamo i risultati ottenuti che non esigono ulteriori spiegazioni: il diminuire della quantità di solfito presente fa diminuire notevolmente il rendimento fino quasi ad annullarlo.

I.

II.

Liquido anodico . . .	350 cc. soluz. Na_2SO_3 al 8,5 % + 20 cc. soluz. Na OH al 40 %	350 cc. soluz. Na_2SO_3 al 4,2 % + 20 cc. soluz. Na OH al 40 %
Anodo	platino liscio	platino liscio
Durata dell'elettrolisi .	ore 6	4
Intensità di corrente .	2 Amp.	2 Amp.

	I.	II.
Densità anod. "	$\frac{16.6 \text{ Amp.}}{1 \text{ dmq.}}$	$\frac{16.6 \text{ Amp.}}{1 \text{ dmq.}}$
Tensione agli elettrodi .	7.4 — 6 Volt	7.3 — 6.3 Volt
Rame deposto	gr. 13.88	gr. 9.55
Ampère-ora	11.7	8
Iposolfito trovato . . .	gr. 3.09	traccie
" teorico	gr. 34.5	—
Rendimento	9 %	—

La I di queste elettrolisi in cui la concentrazione del solfito era la metà della solita, diede già un rendimento molto più basso; è da osservare però che in questo caso c'era più alcali presente del solito e questo, come vedremo, influenza notevolmente il rendimento: nella II elettrolisi invece eseguita in condizioni di alcalinità confrontabili con la I il rendimento in iposolfito divenne quasi nullo.

Notevole il fatto che in tutte due le elettrolisi l'aumentata quantità di alcali presente fu la probabile causa di una notevole formazione di solfuro sodico all'anodo, che si dovette sempre separare con carbonato di cadmio. Queste elettrolisi confermano anche in parte il dubbio espresso a proposito dell'elettrolisi IV nella nostra Nota precedente, che cioè il basso rendimento ottenuto allora fosse dovuto, oltrechè alla più bassa temperatura, anche alla minore concentrazione in solfito.

Influenza dell'alcali presente nel liquido anodico. — Il fatto che aumentando l'alcalinità del liquido anodico aumentava notevolmente la quantità di solfuro presente nello spazio anodico dopo l'elettrolisi, faceva presupporre che si compiesse in queste condizioni a preferenza una reazione tra lo zolfo-ione migrante e l'alcali, e che quindi la presenza di quest'ultimo anche in piccola quantità portasse ad una diminuzione di rendimento in iposolfito.

La supposizione venne confermata dall'esito delle elettrolisi che qui riportiamo e che furono eseguite con elettrodi di platino liscio in condizioni diverse di alcalinità: nelle due prime elettrolisi si aggiunsero alla soluzione di solfito quantità diverse di soluzione di idrato sodico, nella III non si aggiunse affatto soda, ma il liquido restò tuttavia sempre alcalino per l'eccesso di carbonato sodico presente nella soluzione di solfito.

	I.	II.	III.
Titolo della soluz. anod. prima dell'elettrolisi;			
1 cc. corrisponde a .	2.54 cc di $\text{HCl} \frac{\text{N}}{1}$	3.21 cc.	1.9 cc.
Intensità di corr. . .	2 Amp.	2 Amp.	2 Amp.

	I.	II.	III.
	<u>16.6 Amp.</u>	<u>16.6 Amp.</u>	<u>16.6 Amp.</u>
Densità anod. " . .	1 dmq.	1 dmq.	1 dmq.
Tensione agli elettrodi	5.6 — 6.1 Volt	5.6 Volt	5.7 Volt
Durata	6 ore	6 ore	6 ore
Rame deposto . . .	gr. 14.1	gr. 13.7	gr. 14.4
Ampère-ora	11.9	11.5	12.1
Iposolfito trovato . .	gr. 3.664	gr. 1.936	gr. 6.118
" teorico	gr. 35.1	gr. 33.92	gr. 35.69
Rendimento	10.4 %	5.7 %	17.1 %

Mentre nelle due prime elettrolisi si trovò una forte quantità di solfuro all'anodo, non se ne trovò affatto nella III; quest'ultima diede anche il rendimento massimo in confronto di tutte le elettrolisi precedenti nelle quali si aggiungeva sempre un po' d'alcali nel liquido anodico: evidentemente è lo zolfo-ione che può reagire con l'idrato sodico, mentre non reagisce col carbonato che rende alcalina la soluzione di solfito.

Fisica. — *Ricerche su un nuovo elemento presentante i caratteri radioattivi del torio.* Nota di G. A. BLANC, presentata dal Corrispondente A. SELLA.

Al primo Congresso internazionale di Radiologia riunitosi a Liegi nel settembre scorso, venivano da me comunicati ⁽¹⁾ i risultati di ricerche proseguite per più di un anno allo scopo di determinare la natura delle sostanze radioattive contenute nei sedimenti formati dalle acque delle sorgenti termali di Echaillon e di Salins-Moutiers in Savoia, dei quali avevo avuto già campo di occuparmi in una precedente Nota ⁽²⁾.

Questi sedimenti presentavano a differenza di quelli sino allora studiati da varî fisici la particolarità di emettere un'emanazione simile a quella dei sali di torio e capace come quest'ultima di produrre un'attività indotta riducendosi a metà in circa undici ore, analogamente a ciò che si osserva nel caso dell'attività indotta del torio.

Nella suddetta Nota al Congresso di Liegi annunciavo di essere riuscito a separare dalla massa dei sedimenti stessi alcuni prodotti i quali pur pre-

⁽¹⁾ G. A. Blanc, *Sur la nature des substances radioactives contenues dans les sédiments d'Echaillon et de Salins-Moutiers*. Comptes-Rendus, 1^{er} Congrès intern. de Radiologie, Liège 1905.

⁽²⁾ Philosophical Magazine, gennaio 1905.

sentando dei caratteri radioattivi (costanti di disattivazione dell'emanazione e dell'attività indotta) simili a quelli del torio, erano dotati di un'attività e di un potere emanante assai superiori a quelli di un egual peso del sale torico corrispondente.

Tra gli altri descrivevo la separazione di una piccola quantità di idrati, in gran parte di ferro, i quali mostravansi dotati di un'attività e di un potere emanante varie centinaia di volte superiori a quelli di un egual peso di idrato di torio.

L'ipotesi di una separazione del prodotto noto sotto il nome di *torio X* da torio eventualmente contenuto nei sedimenti, era assolutamente da escludersi pel fatto che l'attività dei prodotti da me ottenuti, invece di diminuire col tempo, come il torio X, andava aumentando gradatamente sino a raggiungere un massimo, qualche settimana dopo la loro preparazione, massimo al quale si manteneva poi costante nel tempo.

Rimaneva peraltro da considerare l'ipotesi che la forte attività dei prodotti da me estratti dai fanghi potesse essere dovuta a tracce di uno degli elementi radioattivi già noti. Ora la presenza di radio o di attinio (emanio) veniva esclusa in modo non dubbio dalle determinazioni fatte intorno alle leggi di disattivazione dell'emanazione e dell'attività indotta. Come è noto, la disattivazione delle emanazioni del radio e dell'attinio segue la legge esponenziale comune a tutti i processi radioattivi, riducendosi l'attività a metà rispettivamente in 4 giorni e in 3 secondi. Nel caso degli idrati estratti dai sedimenti, l'attività dell'emanazione si riduceva invece, come ho mostrato, di metà in circa un minuto primo, similmente a ciò che si verifica nel caso dell'emanazione torica.

Così pure l'attività indotta dai miei prodotti era di tipo torio spiccatissimo, riducendosi essa a metà in circa undici ore. È evidente peraltro che la presenza di radio o di attinio avrebbe certamente provocato una modificazione notevole nell'andamento di tale processo, vista la grande differenza esistente tra i tempi caratteristici (radio: 27 minuti primi; attinio: 40 minuti primi). Aggiungerò che in causa della tendenza che hanno i sali di radio allo stato solido di mantenere occlusa l'emanazione che essi vanno producendo, le verifiche suddette vennero anche eseguite coi prodotti allo stato di soluzione cloridrica. In quanto poi alla possibilità di attribuire la forte attività dei miei preparati a tracce di sostanze non producenti emanazione, come il polonio o radio-tellurio ed il radio-piombo, essa era da scartarsi, visto il loro forte potere emanante; il rapporto esistente tra l'attività diretta ed il potere emanante dei varî idrati da me ottenuti era, dopo raggiunto lo stato di equilibrio radioattivo, quello stesso riscontrato in esperienze di controllo per l'idrato di torio.

La conclusione da me tratta da questi fatti fu, come dissi al Congresso di Liegi, che i fanghi di Echaillon e di Salins-Moutiers contenevano un

nuovo corpo presentante caratteri radioattivi simili a quelli dei sali ordinari di torio, e che le proprietà radioattive mostrate da questi ultimi dovevano secondo ogni probabilità attribuirsi a tracce del nuovo elemento in essi contenute e da esse difficilmente separabili in causa di una grande analogia di caratteri chimici.

Al medesimo Congresso venne letta una Nota di Sir William Ramsay riferentesi ai risultati ottenuti nel Laboratorio di University College a Londra dal sig. O. Hahn; questi, tentando di estrarre il radio contenuto in residui di un minerale ricco di torio, detto torianite, aveva ottenuto dei prodotti i quali pur producendo un'emanazione simile a quella del torio, presentavano un'attività immensamente superiore a quella di un eguale peso di questo corpo, senza che si potesse attribuire tale attività alla presenza di radio o attinio. Questi risultati del sig. Hahn erano del resto stati preannunziati in una Nota preliminare sino dal maggio ⁽¹⁾, Nota nella quale esso emetteva l'opinione che i fenomeni da me osservati coi fanghi di Echaillon e di Salins-Moutiers, come pure altri dello stesso genere riportati dai sigg. Elster e Geitel ⁽²⁾ dovessero attribuirsi alla sostanza medesima contenuta nella torianite.

Ora, se si ricordano i lavori di Hoffmann e Zerban ⁽³⁾ i quali hanno dichiarato aver estratto dalla gadolinite del torio inattivo, si comprenderà come la questione della identità di questo nuovo elemento con l'ipotetico costituente radioattivo dei sali di torio mi sia sembrata di tale importanza, da richiedere una serie di esperienze accurate aventi per iscopo di stabilire colla maggior esattezza possibile i caratteri radioattivi di esso, confrontandoli volta per volta con quelli presentati nelle medesime condizioni degli ordinari sali di torio.

Durante il corso delle mie esperienze è comparso un lavoro del sig. Hahn nel quale sono riportati degli esperimenti in parte simili ai miei. Credo utile tuttavia riportare in dettaglio i risultati da me ottenuti, i quali oltre a confermare in modo definitivo l'identità dei fenomeni osservati da Hahn e da me, dimostrano in modo evidente che l'attività presentata dai sali di torio ordinari, finora creduta una proprietà dell'atomo di questo elemento, va invece attribuita alla presenza in essi di un nuovo elemento intensamente attivo, da essi molto difficilmente separabile in causa di una grande similitudine di proprietà chimiche.

Passo quindi a descrivere le mie esperienze, le quali sono state eseguite in parte coi prodotti da me estratti dai fanghi durante lo scorso anno, ed in parte con preparati assai più attivi che mi sono stati procurati dal

(1) Zeitschrift für Phys. Chem., 9 maggio 1905.

(2) Physik. Zeitschr., 1 febbraio 1905.

(3) Ber. deutsch. chem. Ges., 1903, pag. 3093.

dott. Angelucci, col quale mi sto ora occupando dello studio del nuovo elemento.

Separazione del prodotto noto sotto il nome di torio X. — Nel 1902 Rutherford e Soddy, sperimentando con composti di torio, videro che era possibile, mediante una unica operazione chimica, separare da essi delle quantità piccolissime di materia dotate di un'attività immensamente superiore a quella di un egual peso di torio. Se, per esempio, da una soluzione di nitrato di torio si precipita questo corpo allo stato d'idrato mediante ammoniaca, e si evapora il liquido risultante dalla filtrazione, si osserva che gran parte dell'attività e quasi tutto il potere emanante appartengono al residuo di questa evaporazione, sebbene in esso non esistano tracce apprezzabili di torio, essendo esso in massima parte costituito da impurità contenute nel nitrato. Ripetendo più volte l'operazione suddetta, si ottengono dei residui sempre meno attivi, finchè si finisce coll'avere da una parte dell'idrato di torio il quale non produce più emanazione e la cui attività misurata dalla radiazione diretta è ridotta al 25 % del valore primitivo, e dall'altro dei residui, alle volte imponderabili, presentanti il 75 % dell'attività diretta e la totalità del potere emanante prima posseduti dal sale di torio.

Coll'andare del tempo tuttavia l'idrato *disemanato* va riacquistando le perdute proprietà, mentre contemporaneamente i residui del liquido filtrato si vanno disattivando.

Rutherford e Soddy interpretarono i fenomeni suddetti coll'ammettere, che una parte degli atomi del torio si vadano continuamente trasformando in atomi di un'altra specie di materia radioattiva alla quale essi diedero il nome di torio X. Questo prodotto di trasformazione è, a differenza del torio, solubile in ammoniaca. L'emanazione torica sarebbe poi alla sua volta un prodotto della disintegrazione dell'atomo di torio X. I due fenomeni, della disattivazione del torio X e della riattivazione del torio dal quale esso è stato separato, si possono rappresentare mediante due equazioni del solito tipo esponenziale, e cioè rispettivamente

$$I_t = I_0 e^{-\lambda t} \quad ; \quad I_t = I_0 (1 - e^{-\lambda t})$$

in cui I_t è l'attività ad un tempo t qualunque, I_0 l'attività ad un tempo che si sceglie per iniziale, e la base dei logaritmi ordinari e λ una costante caratteristica che ha lo stesso valore nei due casi. Le curve che rappresentano i due fenomeni, sono complementari l'una dell'altra, la somma delle attività del torio e del torio X mantenendosi sempre costante. Nei sali di torio in condizioni normali, vale a dire nei quali l'attività si mantiene sensibilmente costante, bisogna ammettere che la quantità di torio X formata in ogni istante compensi esattamente la quantità di quello già formato che si disintegra.

Ora, come ho detto altrove, gli idrati attivi ottenuti dai fanghi mostrano dopo la loro preparazione un incremento di attività che perdura per un periodo di tempo più o meno lungo, e che può anch'essere di qualche settimana. Ciò mi condusse a tentare di ripetere l'esperienza di Rutherford e Soddy. A tale uopo un precipitato di idrati preparato alcune settimane prima e di attività tre mila volte superiore a quella di un ugual peso di torio, venne sciolto in acido cloridrico e riprecipitato con ammoniaca; dopo filtrazione, il liquido venne evaporato e calcinato per eliminare i sali di ammonio; il leggerissimo residuo così ottenuto venne quindi raccolto. L'operazione diede ottimi risultati; gl' idrati appena precipitati non mostravano più che il 25 o il 30 % della loro attività totale; in quanto al potere emanante, esso non si manifestava più se non in proporzioni minime. Il residuo dell'evaporazione del liquido filtrato mostrava invece una notevole attività ed emanava in modo rimarchevole. Dopo un breve periodo di comportamento irregolare, analogo a quello osservato da Rutherford e Soddy col torio, l'attività ed il potere emanante del residuo cominciarono a decrescere mentre contemporaneamente quelli degli idrati andavano aumentando.

Allo scopo di paragonare questi risultati con quelli che si ottengono operando col torio, alcuni grammi di sale di torio vennero precipitati con ammoniaca in condizioni, per quanto possibile, identiche.

Le misure della disattivazione dei residui dei liquidi filtrati sono riportate nelle seguenti tabelle:

Torio X estratto dal torio			Residuo evaporazione filtrato di Echaillon		
tempi in ore	Attività		tempi in ore	Attività	
	val. calc.	val. oss.		val. calc.	val. oss.
0.0	—	100.0	0.0	—	100.0
5.5	—	104.0	11.0	—	105.0
52.2	82.6	83.1	19.2	102.9	100.0
94.3	60.1	62.3	49.6	84.1	84.1
120.0	50.2	49.9	96.0	60.7	61.6
149.7	40.9	41.3	115.2	53.1	53.0
190.0	30.8	29.4	169.2	36.4	36.5
214.5	26.0	24.9	216.5	26.1	25.8
241.0	21.6	20.8	233.2	23.2	22.6

Da queste due serie di misure, avendo cura di eliminare i valori corrispondenti al periodo di irregolarità iniziale, sono stati calcolati col metodo dei minimi quadrati i valori delle costanti che compariscono nella equazione (1) della pagina 4, le quali sono risultate: pel torio, $\lambda = 0.00696$ e pei prodotti estratti dal fango, $\lambda = 0.0070$, assumendo per unità di tempo l'ora. Rutherford dà per la costante di disattivazione del suo torio X il valore $\lambda = 0.0072$.

In quanto poi alla riattivazione degli idrati, essa diede i risultati riportati qui appresso:

Idrato di torio			Idrati dai sedimenti		
tempi in ore	Attività		tempi in ore	Attività	
	val. calc.	val. oss.		val. calc.	val. oss.
0.0	—	20.8	0.0	—	22.4
18.5	—	29.4	5.9	—	23.9
41.0	—	43.5	21.6	—	31.3
66.5	52.0	55.5	48.0	42.0	45.4
87.5	64.0	64.9	77.2	58.5	62.5
105.8	73.1	76.9	100.0	70.5	71.4
130.5	83.5	83.3	148.0	90.3	90.0
154.8	89.1	89.3	175.4	98.5	98.5

I valori calcolati sono stati ottenuti applicando la formola 2 della pagina 4, e prendendo per λ i valori trovati nel caso del torio X.

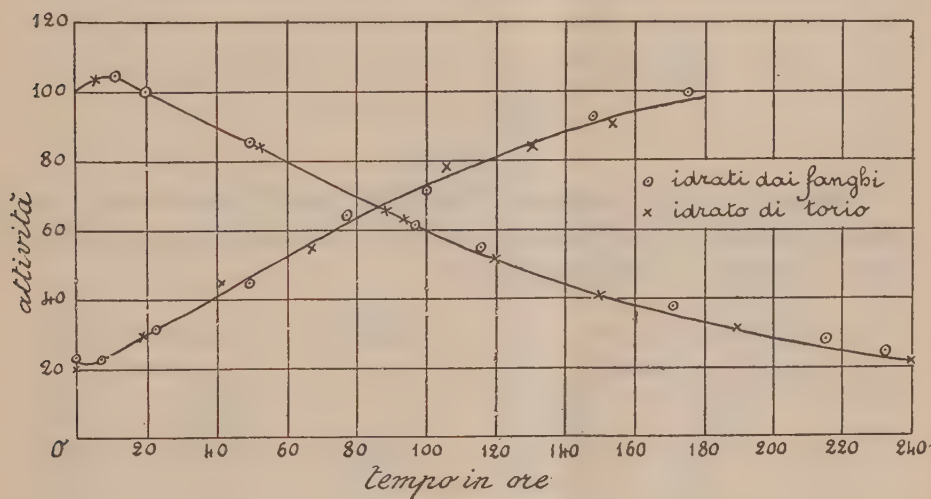


FIG. 1.

Queste misure della riattivazione degli idrati non furono potute proseguire al di là di un dato limite di tempo, essendochè l'attività acquistata dai prodotti rendeva molto difficili delle misure esatte coll'apparecchio sensibile da me adoperato. Esse bastano tuttavia a mostrare l'identità di comportamento del torio e del mio preparato. Le curve corrispondenti ai due fenomeni di disattivazione e di riattivazione sono rappresentate alla fig. 1.

Emanazione. — Benchè siano state già da me pubblicate delle misure fatte sulla velocità di disattivazione dell'emanazione generata dai preparati

estratti dai fanghi di Echaillon, credo utile riportare qui i risultati di esperienze da me fatte allo scopo di paragonare direttamente la legge di decremento dell'attività di quest'emanazione con quella corrispondente all'emanazione torica.

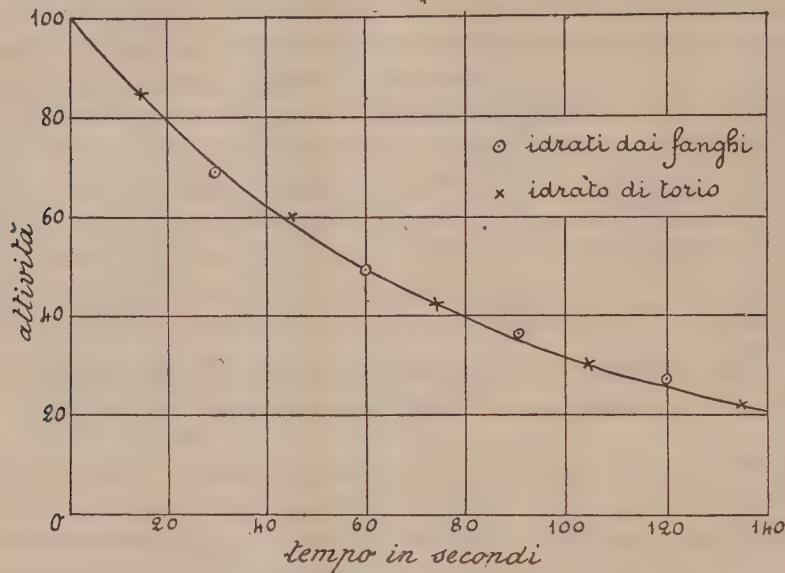


FIG. 2.

Sono qui riportati i risultati di due delle serie di osservazioni da me eseguite, insieme ai valori calcolati col metodo dei minimi quadrati, applicando la formola (1) della pagina 4.

Emanazione del torio			Emanazione dei prodotti di Echaillon		
tempi in secondi	Attività		tempi in secondi	Attività	
	val. calc.	val. oss.		val. calc.	val. oss.
0	100.1	100.0	0	97.9	100.0
15	84.2	83.7	15	83.2	82.9
30	71.4	71.6	30	70.8	68.9
45	59.6	60.1	45	60.1	58.1
60	50.6	50.7	60	51.2	50.0
75	42.2	42.5	75	43.5	43.2
90	35.8	36.1	90	37.0	36.5
105	29.9	29.9	105	31.5	31.1
120	25.3	25.4	120	26.7	26.3
135	21.2	21.6	135	22.8	23.2
150	17.9	17.8			

Nelle curve della fig. 2 sono segnati alternativamente un valore corrispondente alla prima di queste serie, ed un valore corrispondente alla

seconda. Per la costante ho trovato i valori seguenti, e cioè pel torio $\lambda = 0.0115$ e pel mio preparato $\lambda = 0.0108$. Che questi valori si possano considerare come concordanti, lo prova poi il fatto che in un'altra serie di misure eseguita col prodotto estratto dai fanghi ho trovato per la costante λ il valore 0.0120.

In una prossima Nota riferirò intorno ad altre esperienze le quali anch'esse dimostrano in modo indiscutibile l'identità dei caratteri radioattivi dei sali di torio con quelli presentati dal nuovo elemento.

V. C.

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

216

217

218

219

220